



TITLE:

配向融解と格子の融解(「分子結晶
における相転移と分子運動」,基研
研究会報告)

AUTHOR(S):

小林, 謙二

CITATION:

小林, 謙二. 配向融解と格子の融解(「分子結晶における相転移と分子運動」,基研研究会報告). 物性研究 1970, 15(1): C63-C67

ISSUE DATE:

1970-10-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/88150>

RIGHT:

- 2) 種々の実験より求められた Γ_{eff} については, 例えば, A.J. Berlinsky, A.B. Harris and C.F. Coll, Solid State Commun. 7 (1969), 1491 を参照
- 3) J. Hama and T. Nukamura, Prog. Theor. Phys. 44 (1970), 1
- 4) C.C. Sung, Phys. Rev. 167 (1968), 271
- 5) A.B. Harris, to be published in Phys. Rev.
- 6) N.E. Kamenogradskii and Yu.V. Konobeev, Sov. Phys. — Solid State, 11 (1970), 1900
- 7) P.W. Anderson, J. Phys. Soc. Japan 9 (1954), 316
- 8) F. Weinhaus, S.M. Myers, B. Maraviglia and H. Meyer, to be published

配向融解と格子の融解

東大物性研 小林 謙 二

分子性結晶は温度を上げてゆくと最初に配向秩序が融け, その後, 格子が融けるものと, その順序が反対なものに大別される。前者に属するものとしてはメタンや固体水素, ハロゲン化水素などがあり, 後者に属するものは可成りの部分の有機結晶 — いわゆる液晶と呼ばれているものがある。これらは分子間力の中で中心間力の寄与が配向力のそれよりも大きいかなにかにかかっている。これらを統一的に扱う理論は合金の Bragg-Williams 理論を位置の自由度 (これはいわゆる Lennard-Jones-Devonshire の融解理論と呼ばれているもの) ばかりでなく, 配向の自由度にも適用した有名な Pople-Karasz の理論¹⁾ (1961) がある。これは位置の自由度に関しては α 格子と β 格子を考え, 配向の自由度としては上向きと下向きの2つを考えて分配関数を計算して自由エネルギーを求め, それから状態方程式をつくって種々の熱力学的量を計算してゆくものである。しかしながら, このような order-disorder

型の格子模型では、温度を下げていったときに最初の order parameter の発現は連続的（2次的）となり、例えば液晶での isotropic liquid \rightarrow nematic phase の1次転移などはこの理論ではうまく記述できない。

そこで、もう少し、natural にこれらの転移を統一的に記述できるような理論として、筆者は Kirkwood-Monroe の理論を異方的な分子の場合に拡張したものを考えた。²⁾これはまだ大変 primitive ではありますが、大筋では、このような取り扱いで分子性結晶の相転移（格子の融解まで含めたもの）は記述できるものと思っております。

まず、2つの分子間ポテンシャルとして、

$$U(\vec{q}_1, \theta_1, \varphi_1; \vec{q}_2, \theta_2, \varphi_2) \\ = V(|\vec{q}_1 - \vec{q}_2|) + W(|\vec{q}_1 - \vec{q}_2|) \cdot P_2(\cos r) \quad (1)$$

を仮定します。ここで \vec{q} は分子の重心の座標、 (θ, φ) は分子軸の方向を示し、細長い棒状分子から成る系を考えています。

さて、1体分布関数 $f(\vec{q}, \theta, \varphi)$ は、自由エネルギーが最小になるという条件から、次の方程式をみたしています。

$$\log \lambda \cdot f(\vec{q}, \theta, \varphi) = - \frac{N}{4\pi \cdot v \cdot k_B T} \int^v d^3 q' \int d\Omega' \\ \times (V(|\vec{q} - \vec{q}'|) + W(|\vec{q} - \vec{q}'|) \cdot P_2(\cos r)) \\ \times f(\vec{q}', \theta', \varphi') \cdot g_0(|\vec{q} - \vec{q}'|) \quad (2)$$

ここで λ は f に対する規格化定数であり、 g_0 は相関関数で、実際には角度依存性があると思われますが、平均場の近似で（いわゆる H.M. James 流に）この依存性を無視しております。

さて、1体分布関数を次のように逆格子空間でのフーリエ級数に展開します。

$$f(\vec{q}, \theta, \varphi) = \sum_{\substack{l_1 l_2 l_3 \\ = -\infty}}^{+\infty} S_{l_1 l_2 l_3}(\theta, \varphi) \cdot e^{2\pi i [l_1 x + l_2 y + l_3 z]}$$

これを、(2) 式に代入し、 α_l, β_l を次のように定義します。

$$\alpha_{l_1 l_2 l_3} = -\frac{N}{v k_B T} \int d^3 q [V(|\vec{q}|) \cdot g_0(|\vec{q}|)] e^{2\pi i [l_1 x + l_2 y + l_3 z]}$$

$$\beta_{l_1 l_2 l_3} = -\frac{N}{v k_B T} \int d^3 q [W(|\vec{q}|) \cdot g_0(|\vec{q}|)] e^{2\pi i [l_1 x + l_2 y + l_3 z]} \quad (3)$$

すると (2) 式は (a を格子定数, $\vec{q} = (a x, a y, a z)$ として),

$$\log \lambda \cdot f(\vec{q}, \theta, \varphi) = \alpha_0 + 2\alpha_1 \cdot \sigma (\cos 2\pi x$$

$$+ \cos 2\pi y + \cos 2\pi z) + \beta_0 \cdot P_2(\cos \theta) \cdot \tau$$

$$+ 2\beta_1 \cdot P_2(\cos \theta) \cdot \eta \cdot (\cos 2\pi x + \cos 2\pi y + \cos 2\pi z) \quad (4)$$

ここで, σ, τ, η はそれぞれ translational order parameter, orientational order parameter, mixing order parameter と名づけられるべきものであって, 次のように定義される。($d\Omega$ は立体角要素)

$$\sigma \equiv \frac{1}{4\pi} \int d\Omega \cdot S_{100}(\theta, \varphi),$$

$$\tau \equiv \frac{1}{4\pi} \int d\Omega \cdot P_2(\cos \theta) \cdot S_{000}(\theta, \varphi),$$

$$\eta \equiv \frac{1}{4\pi} \int d\Omega \cdot P_2(\cos \theta) \cdot S_{100}(\theta, \varphi) \quad (5)$$

これらの order parameter は $t \equiv \beta_0 \tau$, $S \equiv 2\alpha_1 \sigma$, $m \equiv 2\beta_1 \eta$ とすると, 次の式から決定される。

$$\frac{t}{\beta_0} = \frac{d \log \lambda(t, s, m)}{d t},$$

$$\frac{3S}{2\alpha_1} = \frac{d \log \lambda(t, s, m)}{d s},$$

$$\frac{3m}{2\beta_1} = \frac{d \log \lambda(t, s, m)}{d m}, \quad (6)$$

ここで,

$$\lambda = \int_0^1 dz \cdot e^{t \cdot P_2(z)} \cdot I_0^3(S + m \cdot P_2(z)) \cdot e^{\alpha_0} \quad (7)$$

である。(I₀ は 0 次の変形ベッセル関数)

今, 仮りに, $\beta_1 = 0$ とすると,

$$\lambda = \lambda_s \cdot \lambda_t ; \lambda_s = I_0^3(s) \cdot e^{\alpha_0}, \lambda_t = \int_0^1 dz e^{t \cdot P_2(z)},$$

となって (6) 式は decouple され

$$\frac{t}{\beta_0} = \frac{\int_0^1 dz \cdot P_2(z) e^{t \cdot P_2(z)}}{\int_0^1 dz \cdot e^{t \cdot P_2(z)}} \quad (8)$$

$$\frac{S}{2\alpha_1} = \frac{I_1(s)}{I_0(s)} \quad (9)$$

(8) 式は正に液晶の Maier - Saupe の方程式であり, (9) 式は Simple Cubic 格子の場合の Kirkwood - Monroc の方程式である。

一般には, (4) 式は, effective に次のように書ける。

$$\lambda \cdot f(\vec{q}, \theta, \varphi) = \exp [\alpha_0 + 2\alpha_1^+ \sigma^+ (\cos 2\pi x + \cos 2\pi y) \\ + 2\alpha_1'' \sigma'' \cdot \cos 2\pi z + \beta_0 \tau \cdot P_2(\cos \theta)]$$

これによって, 次のような液晶状態が区別できる。

$$\text{crystal } (\sigma^+ \neq 0, \sigma'' \neq 0, \tau \neq 0) \rightleftharpoons$$

$$\text{smectic phase } (\sigma^+ = 0, \sigma'' \neq 0, \tau \neq 0) \rightleftharpoons$$

$$\text{nematic phase } (\sigma^+ = 0, \sigma'' = 0, \tau \neq 0) \rightleftharpoons$$

$$\text{isotropic liquid } (\sigma^+ = 0, \sigma'' = 0, \tau = 0)$$

また, 構成分子が optical active な場合には分子間力にそれに対応するべきものが入ってきて, helical arrangement を示すことがわかる (cholesteric phase)。

最近、生体物理学で液晶というものが大変注目されてきている。いわゆる脂質 (lipid) は水との混合系で液晶状態を示すものが多く (Luzzatti らの研究), 筋肉線維や神経膜, 感覚器官などにおいて, それらの機能 (function) という面で液晶というものが大変重要な役割を果たしているらしい。その意味で分子性結晶, とりわけ液晶の研究は, 今後大いに面白くなると思われる。

参 考 文 献

- 1) J.A.Pople and F.E.Karasz :
J.Phys. Chem. Solids. 18 (1961) 28 ; *ibid.*
20 (1961) 294
- 2) K.K.Kobayashi : J.Phys. Soc. Japan. 29 (1970) 101 ;
固体物理 7 (1970) 420 ; 物性 9月号 (1970)